

(19)

Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 931 456 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
28.07.1999 Patentblatt 1999/30

(51) Int. Cl.⁶: **A01N 47/38**
// (A01N47/38, 25:32)

(21) Anmeldenummer: 99100891.3

(22) Anmeldetag: 19.01.1999

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 21.01.1998 CH 13598

(71) Anmelder:
• **Novartis AG**
4058 Basel (CH)
Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LI LU NL SE

• **Novartis-Erfindungen Verwaltungsgesellschaft
m.b.H.**
1235 Wien (AT)
Benannte Vertragsstaaten:
AT

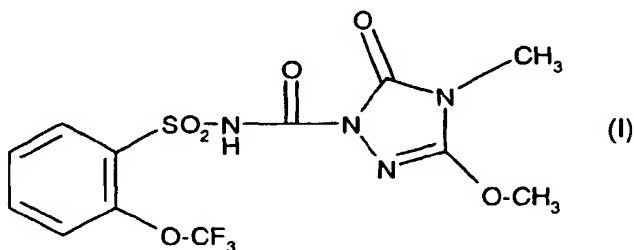
(72) Erfinder:
• **Cornes, Derek**
4123 Allschwill (CH)
• **Glock, Jutta**
4322 Mumpf (CH)

(74) Vertreter: **Becker, Konrad et al**
Novartis AG
Patent- und Markenabteilung CH
Lichtstrasse 35
4002 Basel (CH)

(54) **Herbizides Mittel**

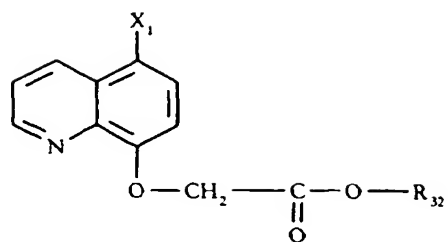
(57) Selektiv-herbizides Mittel zur Bekämpfung von Gräsern und Unkräutern in Nutzpflanzenkulturen enthaltend

a) einer herbizid-wirksamen Menge des Herbizids der Formel I

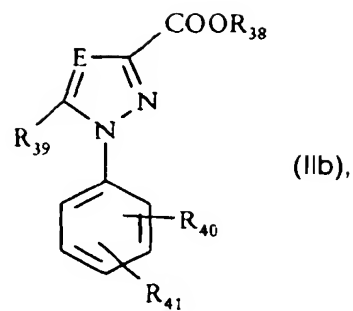


und b) einer herbizid-antagonistisch wirksamen Menge eines Safeners der Formel IIa

EP 0 931 456 A1

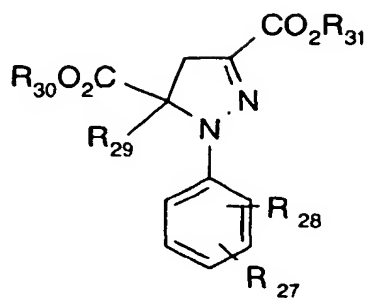


(IIa), oder der Formel IIb

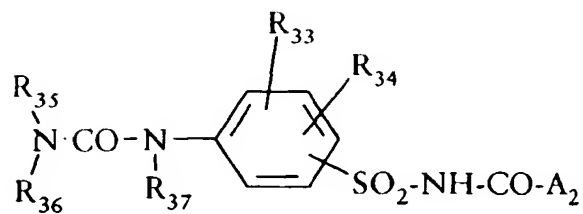


(IIb),

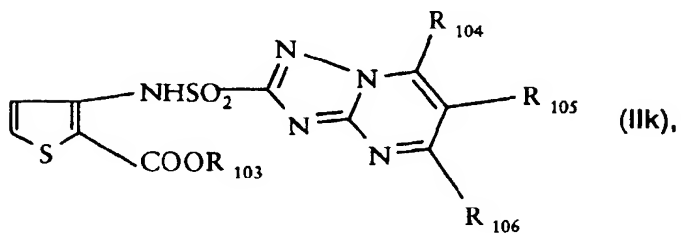
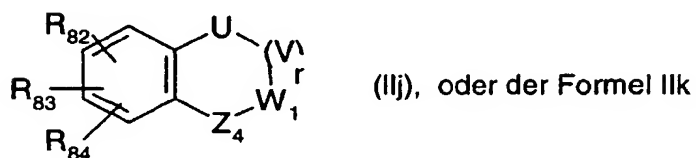
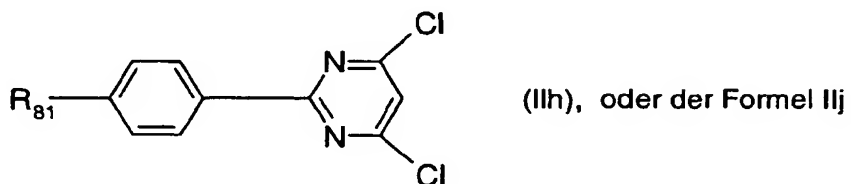
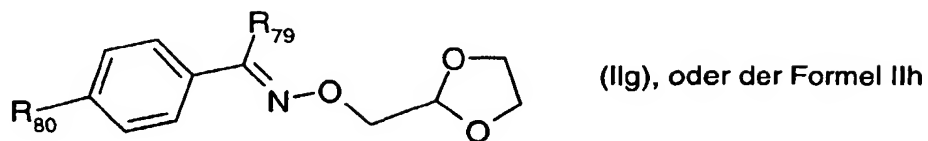
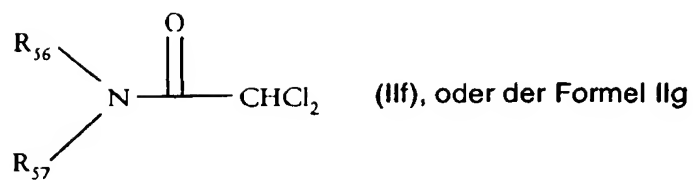
oder der Formel IIc



(IIc) oder der Formel IId



(IIId), oder der Formel IIe



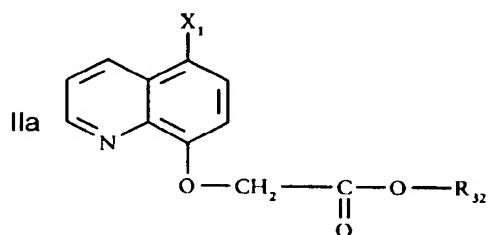
wobei die Substituenten die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben.

Beschreibung

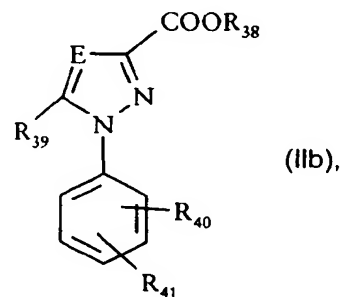
[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft neue selektiv-herbizide Mittel zur Bekämpfung von Gräsern und Unkräutern in Kulturen von Nutzpflanzen, insbesondere in Kulturen von Getreide und Reis, welche ein Herbizid und einen Safener (Gegenmittel, Antidot) enthalten und welche die Nutzpflanzen, nicht aber die Unkräuter vor der phytotoxischen Wirkung des Herbizides bewahren, sowie die Verwendung dieses Mittels zur Unkrautbekämpfung in Nutzpflanzenkulturen.

[0002] Beim Einsatz von Herbiziden können z.B. in Abhängigkeit von der Dosis des Herbizids und der Applikationsart, der Kulturpflanze, der Bodenbeschaffenheit und den klimatischen Bedingungen, wie Belichtungsdauer, Temperatur und Niederschlagsmengen auch die Kulturpflanzen in erheblichem Maße geschädigt werden.

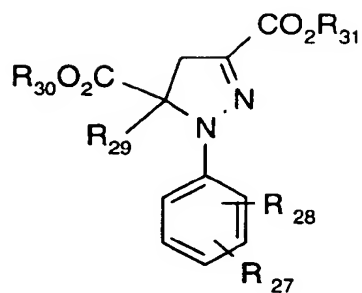
[0003] Um diesem und ähnlichen Problemen zu begegnen, sind schon verschiedene Stoffe als Safener vorgeschlagen worden, welche befähigt sind, die schädigende Wirkung des Herbizids auf die Kulturpflanze zu antagonisieren, das heißt, die Kulturpflanze davor zu schützen, wobei aber die Herbizidwirkung auf die zu bekämpfenden Unkräuter praktisch nicht beeinträchtigt wird. Dabei hat es sich gezeigt, daß die vorgeschlagenen Safener sowohl bezüglich der Kulturpflanzen als auch bezüglich des Herbizids und teilweise auch in Abhängigkeit von der Applikationsart oft sehr spezifisch wirken, das heißt, ein bestimmter Safener eignet sich oft nur für eine bestimmte Kulturpflanze und eine spezielle Herbizidstoffklasse oder ein bestimmtes Herbizid. So sind z.B. aus WO 97/18712 Verbindungen bekannt, die Kulturpflanzen vor der phytotoxischen Wirkung von speziellen Herbiziden schützen. Es wurde nun gefunden, daß sich Verbindungen der Formel



(IIa), oder der Formel IIb

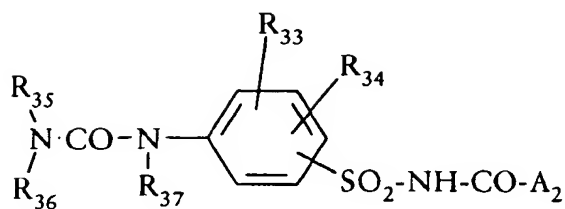


oder der Formel IIc

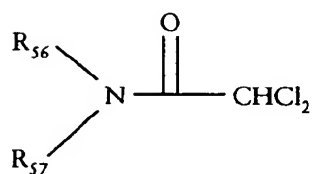


(IIc), oder der Formel IIId

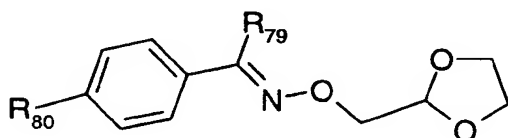
(IId), oder der Formel II f



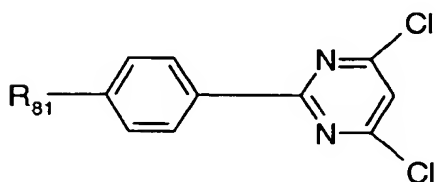
(Ilf), oder der Formel IIg



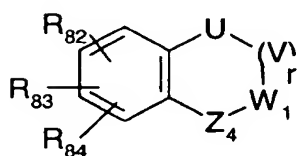
(IIg), oder der Formel IIh

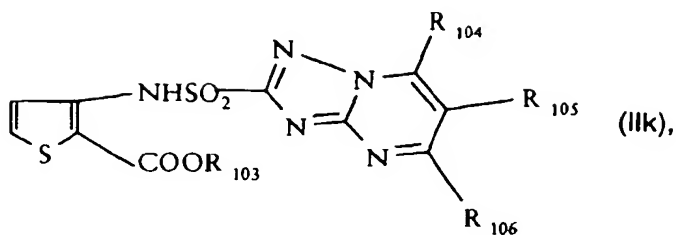


(IIh), oder der Formel IIj

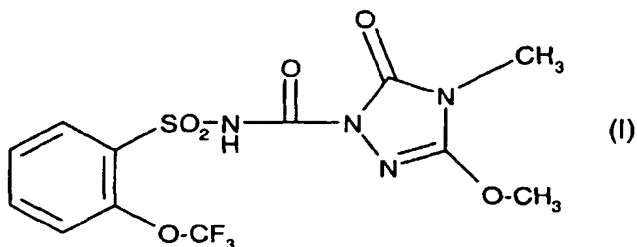


(IIj), oder der Formel IIk





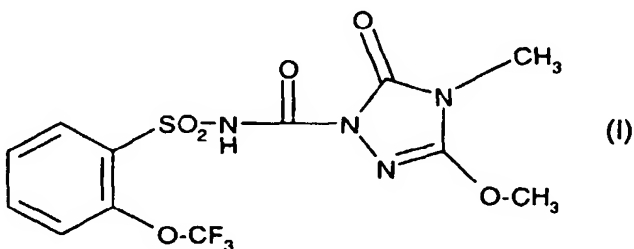
worin die Substituenten die unten genannten Bedeutungen besitzen, zum Schützen von Kulturpflanzen vor der phyto-
toxischen Wirkung der Verbindung der Formel I



25 eignen.

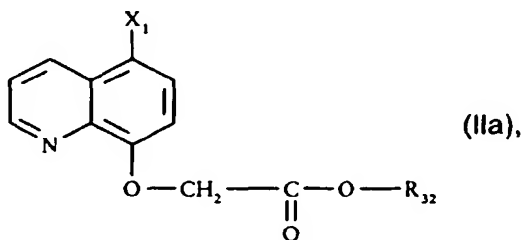
[0004] Erfindungsgemäß wird somit ein selektiv-herbizides Mittel vorgeschlagen, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß es neben üblichen inerten Formulierungshilfsmitteln wie Trägerstoffen, Lösungsmitteln und Netzmitteln als Wirkstoff eine Mischung aus

30 a) einer herbizid-wirksamen Menge des Herbizids der Formel I



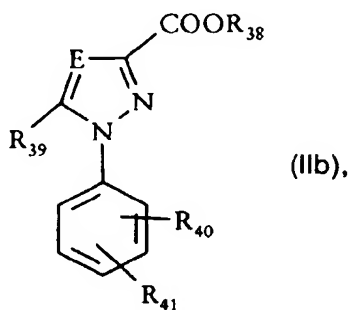
und

45 b) einer herbizid-antagonistisch wirksamen Menge eines Safeners der Formel IIa



worin

R_{32} Wasserstoff, C_1 - C_8 -Alkyl oder durch C_1 - C_6 -Alkoxy oder C_3 - C_6 -Alkenyloxy substituiertes C_1 - C_8 -Alkyl und X_1 Wasserstoff oder Chlor bedeutet; oder der Formel IIb

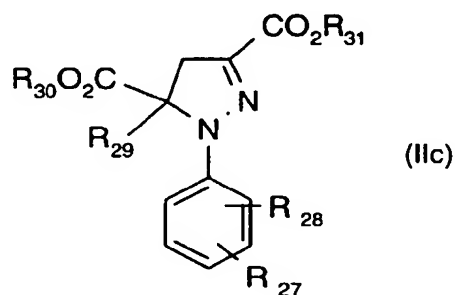


worin E Stickstoff oder Methin;

R_{38} C_1 - C_4 -Alkyl;

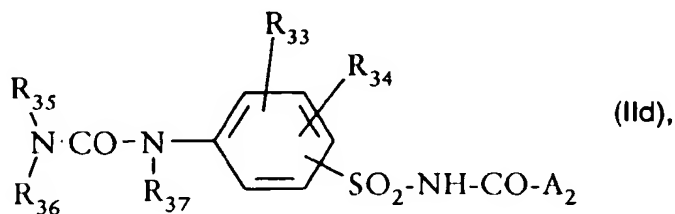
R_{39} $-CCl_3$, Phenyl oder durch Halogen substituiertes Phenyl, und

R_{40} und R_{41} unabhängig voneinander Wasserstoff oder Halogen bedeuten; oder der Formel IIc

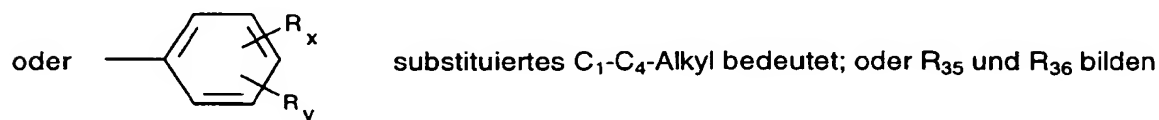
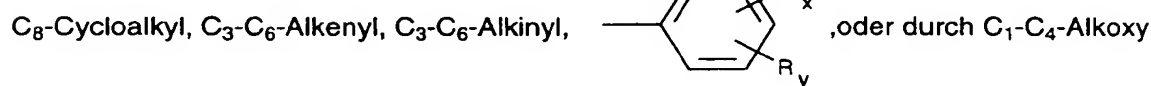
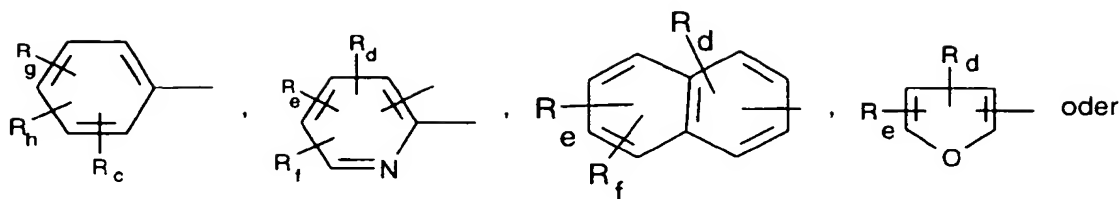


worin R_{27} und R_{28} unabhängig voneinander Wasserstoff oder Halogen und

R_{29} , R_{30} und R_{31} unabhängig voneinander C_1 - C_4 -Alkyl bedeuten; oder der Formel IId



worin A_2 für eine Gruppe



zusammen eine C_4 - C_6 -Alkylenbrücke, die durch Sauerstoff, Schwefel, SO, SO_2 , NH oder -N(C_1 - C_4 -Alkyl)- unterbrochen sein kann,

R_{37} für Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl;

R_{33} für Wasserstoff, Halogen, Cyano, Trifluormethyl, Nitro, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Alkylthio, C_1 - C_4 -Alkylsulfanyl, C_1 - C_4 -Alkylsulfonyl, -COOR_j, -CONR_kR_m, -COR_n, -SO₂NR_kR_m oder -OSO₂- C_1 - C_4 -Alkyl;

R_g für Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, C_1 - C_4 -Alkylthio, C_1 - C_4 -Alkylsulfanyl, C_1 - C_4 -Alkylsulfonyl, -COOR_j, -CONR_kR_m, -COR_n, -SO₂NR_kR_m, -OSO₂- C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, oder C_1 - C_6 -alkoxy substituiert durch C_1 - C_4 -Alkoxy oder Halogen, C_3 - C_6 -Alkenyloxy, oder C_3 - C_6 -Alkenyloxy substituiert durch Halogen, oder C_3 - C_6 -Alkinyloxy, oder R_{33} und R_{34} zusammen bilden eine C_3 - C_4 -Alkylenbrücke, die durch Halogen oder C_1 - C_4 -Alkyl substituiert sein kann, oder bilden eine C_3 - C_4 -Alkenylenbrücke, die durch Halogen oder C_1 - C_4 -Alkyl substituiert sein kann;

R_{34} und R_h unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl, Trifluormethyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, C_1 - C_6 -Alkylthio oder -COOR_j;

R_c für Wasserstoff, Halogen, Nitro, C_1 - C_4 -Alkyl oder Methoxy; R_d für Wasserstoff, Halogen, Nitro, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Alkylthio, C_1 - C_4 -Alkylsulfanyl, C_1 - C_4 -Alkylsulfonyl, -COOR_j oder CONR_kR_m;

R_e für Wasserstoff, Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl, -COOR_j, Trifluormethyl oder Methoxy, oder R_d und R_e bilden zusammen eine C_3 - C_4 -Alkylenbrücke;

R_f für Wasserstoff, Halogen oder C_1 - C_4 -Alkyl;

R_x und R_y unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Alkylthio, -COOR₃₈, Trifluormethyl, Nitro oder Cyano;

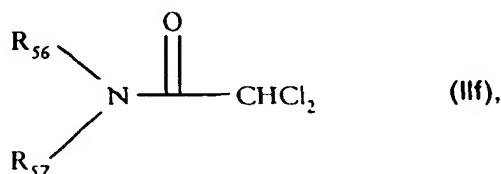
R_j , R_k und R_m unabhängig voneinander für Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl; oder R_k und R_m bilden zusammen eine C_4 - C_6 -Alkylenbrücke, die durch Sauerstoff, NH oder -N(C_1 - C_4 -Alkyl)- unterbrochen sein kann;

R_n für C_1 - C_4 -Alkyl, Phenyl, oder durch Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl, Methoxy, Nitro oder Trifluormethyl substituiertes Phenyl;

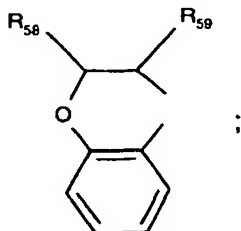
R_{38} für Wasserstoff, C_1 - C_{10} -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy- C_1 - C_4 -alkyl, C_1 - C_4 -Alkylthio- C_1 - C_4 -alkyl, Di- C_1 - C_4 -alkylamino- C_1 - C_4 -alkyl, Halogen- C_1 - C_8 -alkyl, C_2 - C_8 -Alkenyl, Halogen- C_2 - C_8 -alkenyl, C_3 - C_8 -Alkynyl, C_3 - C_7 -Cycloalkyl, Halogen- C_3 - C_7 -cycloalkyl, C_1 - C_8 -Alkylcarbonyl, Allylcarbonyl, C_3 - C_7 -Cycloalkylcarbonyl, Benzoyl, das unsubstituiert oder am Phenylring gleich oder verschieden bis zu dreifach durch Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl, Halogen- C_1 - C_4 -alkyl, Halogen- C_1 - C_4 -alkoxy oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiert ist; oder Furoyl, Thienyl; oder C_1 - C_4 -Alkyl substituiert durch Phenyl, Halogenphenyl, C_1 - C_4 -Alkylphenyl, C_1 - C_4 -Alkoxyphenyl, Halogen- C_1 - C_4 -alkylphenyl, Halogen- C_1 - C_4 -alkoxyphenyl, C_1 - C_6 -Alkoxyphenyl, C_1 - C_4 -Alkoxy- C_1 - C_8 -alkoxyphenyl, C_3 - C_8 -

Alkenyloxycarbonyl, C₃-C₈-Alkinyloxycarbonyl, C₁-C₈-Alkylthiocarbonyl, C₃-C₈-Alkenylthiocarbonyl, C₃-C₈-Alkylthiocarbonyl, Carbamoyl, Mono-C₁-C₄-alkylaminocarbonyl, Di-C₁-C₄-alkylaminocarbonyl; oder Phenylaminocarbonyl, das unsubstituiert oder am Phenyl gleich oder verschieden bis zu dreifach durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl, Halogen-C₁-C₄-alkyl, Halogen-C₁-C₄-alkoxy oder C₁-C₄-Alkoxy oder einfach durch Cyano oder Nitro substituiert ist, oder Dioxolan-2-yl, das unsubstituiert ist oder durch ein oder zwei C₁-C₄-Alkylreste substituiert ist, oder Dioxan-2-yl, das unsubstituiert ist oder durch ein oder zwei C₁-C₄-Alkylreste substituiert ist, oder C₁-C₄-Alkyl, das durch Cyano, Nitro, Carboxyl oder C₁-C₈-Alkylthio-C₁-C₈-alkoxycarbonyl substituiert ist, bedeutet;

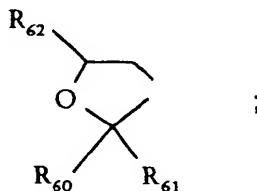
oder einer Verbindung der Formel II f



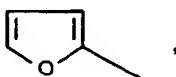
worin R₅₆ und R₅₇ unabhängig voneinander für C₁-C₆-Alkyl oder C₂-C₆-Alkenyl; oder R₅₆ und R₅₇ zusammen für



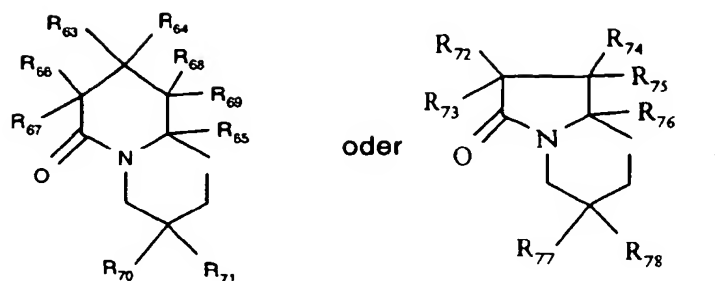
R₅₈ und R₅₉ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl; oder R₅₆ und R₅₇ zusammen für



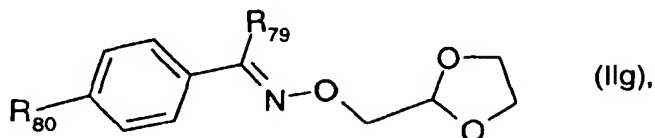
R₆₀ und R₆₁ unabhängig voneinander für C₁-C₄-Alkyl, oder R₄₆ und R₄₇ zusammen -(CH₂)₅;
R₆₂ für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder



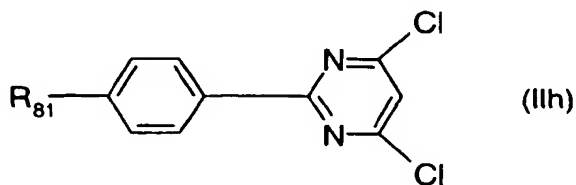
oder R₅₆ und R₅₇ zusammen für



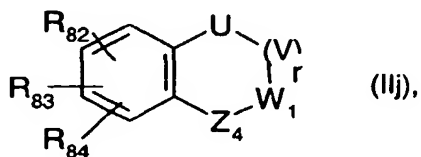
R₆₃, R₆₄, R₆₅, R₆₆, R₆₇, R₆₈, R₆₉, R₇₀, R₇₁, R₇₂, R₇₃, R₇₄, R₇₅, R₇₆, R₇₇ und R₇₈ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl stehen; oder einer Verbindung der Formel IIg



worin R₇₉ Wasserstoff oder Chlor und R₈₀ Cyano oder Trifluormethyl bedeutet, oder eine Verbindung der Formel IIh



worin R₈₁ Wasserstoff oder Methyl bedeutet, oder der Formel IIj



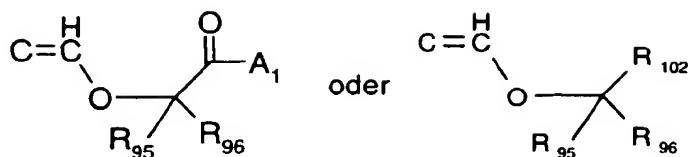
worin

R₈₂ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkyl substituiert durch C₁-C₄-Alkyl-X₂- oder C₁-C₄-Halogenalkyl-X₂-, C₁-C₄-Halogenalkyl, Nitro, Cyano, -COOR₈₅, -NR₈₆R₈₇, -SO₂NR₈₈R₈₉ oder -CONR₉₀R₉₁;

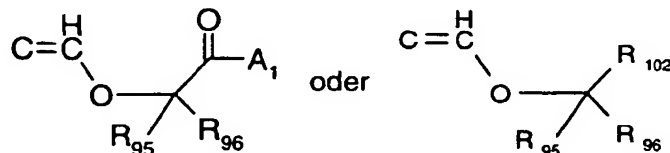
R₈₃ Wasserstoff, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, Trifluormethyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkoxy;

R₈₄ Wasserstoff, Halogen oder C₁-C₄-Alkyl ist;

U, V, W₁ und Z₄ unabhängig voneinander Sauerstoff, Schwefel, C(R₉₂)R₉₃, Carbonyl, NR₉₄, eine Gruppe



10 bedeuten, worin R_{102} C₂-C₄-Alkenyl oder C₂-C₄-Alkynyl bedeutet; mit den Maßgaben, daß a) mindestens eines der Ringglieder U, V, W₁ oder Z₄ Carbonyl ist, und ein zu diesem bzw. diesen Ringgliedern



20 benachbartes Ringglied die Gruppe bedeutet, wobei diese Gruppe nur einmal vorkommt; und

25 b) zwei benachbarte Ringglieder U und V, V und W₁ und W₁ und Z₄ nicht gleichzeitig Sauerstoff bedeuten können; R_{95} und R_{96} unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁-C₈-Alkyl bedeuten; oder R_{95} und R_{96} zusammen eine C₂-C₆-Alkylengruppe bilden;

A₁ R₉₉-Y₁- oder -NR₉₇R₉₈;

X₂ Sauerstoff oder -S(O)₆;

Y₁ Sauerstoff oder Schwefel;

30 R₉₉ Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₈-alkyl, C₃-C₆-Alkenyloxy-C₁-C₈-alkyl oder Phenyl-C₁-C₈-alkyl, wobei der Phenylring durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl, Trifluormethyl, Methoxy oder Methyl-S(O)₆-substituiert sein kann, C₃-C₆-Alkenyl, C₃-C₆-Halogenalkenyl, Phenyl-C₃-C₆-alkenyl, C₃-C₆-Alkynyl, Phenyl-C₃-C₆-alkynyl, Oxetanyl, Furyl oder Tetrahydrofuryl;

R₈₅ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl;

R₈₆ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkylcarbonyl;

35 R₈₇ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl ist; oder

R₈₆ und R₈₇ zusammen eine C₄- oder C₅-Alkylengruppe bilden;

R₈₈, R₈₉, R₉₀ und R₉₁ unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl sind; oder R₈₈ zusammen mit R₈₉ oder R₉₀ zusammen mit R₉₁ unabhängig voneinander C₄- oder C₅-Alkylen sind, wobei ein Kohlenstoffatom durch Sauerstoff oder Schwefel, oder ein oder zwei Kohlenstoffatome durch -NR₁₀₀- ersetzt sein können;

40 R₉₂, R₁₀₀ und R₉₃ unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁-C₈-Alkyl sind; oder

R₉₂ und R₉₃ zusammen C₂-C₆-Alkylen sind;

R₉₄ Wasserstoff oder C₁-C₈-Alkyl;

45 R₉₇ Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl, Phenyl, Phenyl-C₁-C₈-alkyl, wobei die Phenylringe durch Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, -OCH₃, C₁-C₄-Alkyl oder CH₃SO₂- substituiert sein können, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₈-alkyl, C₃-C₆-Alkenyl oder C₃-C₆-Alkynyl;

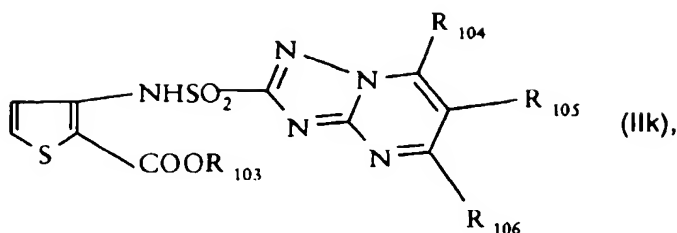
R₉₈ Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl, C₃-C₆-Alkenyl oder C₃-C₆-Alkynyl ist; oder

R₉₇ und R₉₈ zusammen C₄- oder C₅-Alkylen sind, wobei ein Kohlenstoffatom durch Sauerstoff oder Schwefel, oder ein oder zwei Kohlenstoffatome durch -NR₁₀₁- ersetzt sein können;

R₁₀₁ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl;

50 r 0 oder 1 ist; und

s 0, 1 oder 2 bedeutet, oder eine Verbindung der Formel IIk



worin R_{103} Wasserstoff, C_1 - C_6 -Alkyl, C_3 - C_6 -Cycloalkyl, C_3 - C_6 -Alkenyl oder C_3 - C_6 -Alkynyl; und R_{104} , R_{105} und R_{106} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_6 -Alkyl, C_3 - C_6 -Cycloalkyl oder C_1 - C_6 -Alkoxy bedeuten, mit der Maßgabe, daß einer der Substituenten R_{104} , R_{105} und R_{106} verschieden von Wasserstoff ist; enthält.

20

[0005] Die in den Substituentendefinitionen vorkommenden Alkylgruppen können geradkettig oder verzweigt sein und stehen beispielsweise für Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl oder Octyl sowie deren verzweigte Isomeren. Alkoxy-, Alkylthio, Alkoxy-carbonyl-, Alkyl-carbonyl-, Alkylsulfonyl- und Alkylsulfinygruppen leiten sich von den genannten Alkylgruppen ab. Halogen bedeutet in der Regel Fluor, Chlor, Brom oder Jod, vorzugsweise Fluor, Chlor oder Brom. In Substituenten wie $-NR_kR_m$ können die Alkylreste gleich oder verschieden sein. Vorzugsweise besitzen sie dieselbe Bedeutung. Der Begriff "substituiert" kann im Rahmen der vorliegenden Erfindung einfach und - soweit möglich - auch mehrfach substituiert bedeuten.

25

[0006] Die Verbindung der Formel I ist in der EP-A-0 507 171 beschrieben. Verbindungen der Formeln IIa, IIb, IIc, IId, IIe, IIg, IIh, IIj, IIk sind aus US-A-5,041,157, US-A-5,541,148, US-A-5,006,656, EP-A-0 094 349, EP-A-0 551 650, EP-A-0 268 554, EP-A-0 375 061, EP-A-0 174 562, EP-A-492 366, WO 91/7874, WO 94/987, DE-A-19612943, WO 96/29870, WO 98/13361 sowie WO 97/18712 bekannt.

[0007] Die Verbindung der Formel I kann vorzugsweise mit den Safenern der Formeln IIa, IIb und IIc erfindungsgemäß eingesetzt werden.

[0008] Ein ganz besonders bevorzugtes erfindungsgemäßes Mittel enthält die Verbindung der Formel I und den Safener der Formel IIa, worin X_1 Chlor und R_{22} $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_5\text{H}_{11-n}$ bedeutet.

[0009] Besonders bevorzugte Verbindungen der Formeln und IIa bis IIk sind in den folgenden Tabellen aufgeführt (Die Formel IIe stellt die bevorzugten Verbindungen der Formel IId, die Formeln IIim, IIln, IIo und IIp stellen die bevorzugten Verbindungen der Formel IIh dar):

30

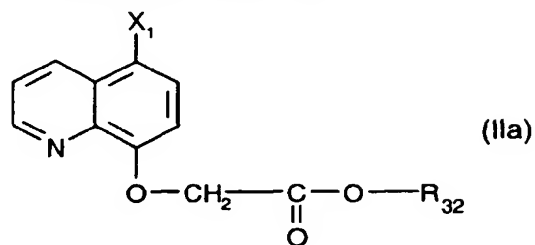
35

40

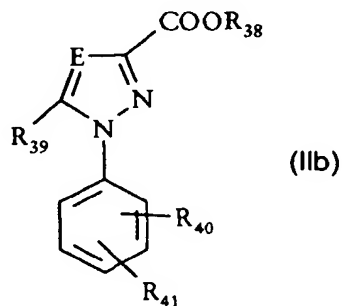
45

50

55

Tabelle 1: Verbindungen der Formel IIa:

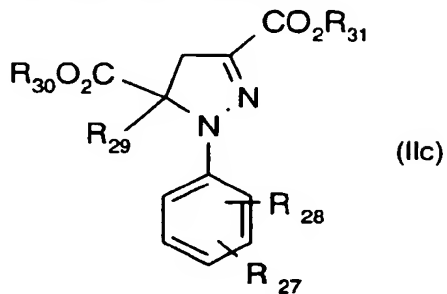
Verb. Nr.	X ₁	R ₃₂
1.01	Cl	-CH(CH ₃)-C ₅ H ₁₁ -n
1.02	Cl	-CH(CH ₃)-CH ₂ OCH ₂ CH=CH ₂
1.03	Cl	H
1.04	Cl	C ₄ H ₉ -n

Tabelle 2: Verbindungen der Formel IIb

Verb. Nr.	R ₃₈	R ₃₉	R ₄₀	R ₄₁	E
2.01	CH ₃	Phenyl	2-Cl	H	CH
2.02	CH ₃	Phenyl	2-Cl	4-Cl	CH
2.03	CH ₃	Phenyl	2-F	H	CH
2.04	CH ₃	2-Chlorphenyl	2-F	H	CH
2.05	C ₂ H ₅	CCl ₃	2-Cl	4-Cl	N
2.06	CH ₃	Phenyl	2-Cl	4-CF ₃	N
2.07	CH ₃	Phenyl	2-Cl	4-CF ₃	N

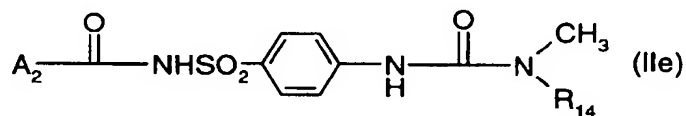
2.08 CH₃ 2-Fluorphenyl 2-Cl H CH

Tabelle 3: Verbindungen der Formel IIc



Verb. Nr.	R ₂₉	R ₃₀	R ₃₁	R ₂₇	R ₂₈
3.01	CH ₃	CH ₃	CH ₃	2-Cl	4-Cl
3.02	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	2-Cl	4-Cl
3.03	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	2-Cl	4-Cl

Tabelle 4: Verbindungen der Formel IIe:



Verb. Nr.	A ₂	R ₁₄
4.001		H
4.002		H

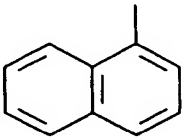
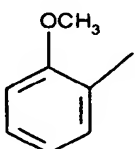
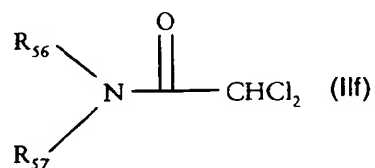
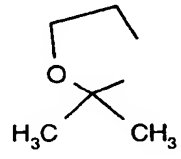
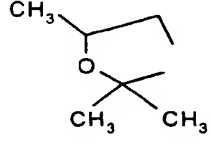
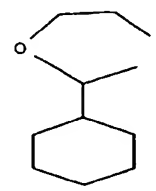
Verb. Nr.	A ₂	R ₁₄
4.003		CH ₃
4.004		CH ₃

Tabelle 5: Verbindungen der Formel II f:

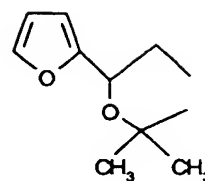


Verb. Nr.	R ₅₆	R ₅₇	R ₅₆ +R ₅₇
5.001	CH ₂ =CHCH ₂	CH ₂ =CHCH ₂	-
5.002	--	--	
5.003	--	--	
5.004	-	-	

5.005

--

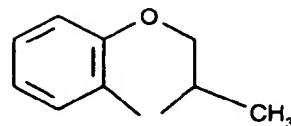
--



5.006

--

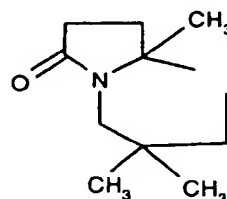
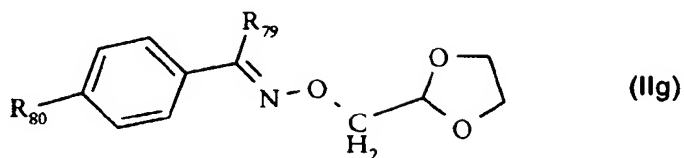
--



5.007

--

--

**Tabelle 6:** Verbindungen der Formel IIg:

(IIg)

Verb. Nr.

 R_{80} R_{79}

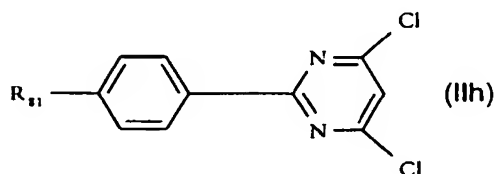
6.01

H

CN

6.02

Cl

 CF_3 **Tabelle 7:** Verbindungen der Formel IIh:

(IIh)

EP 0 931 456 A1

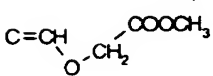
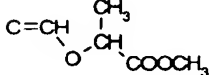
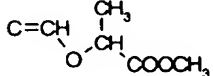
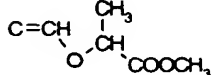
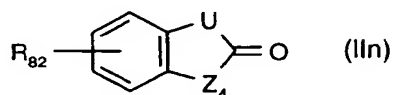
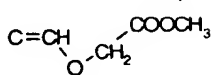
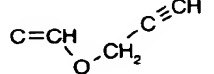
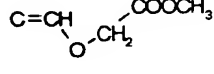
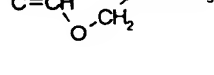
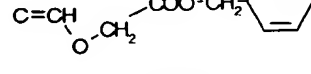
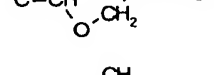
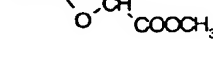
Verb. Nr.	R ₈₂	Z ₄	V	r
8.010	H		NCH ₃	1
8.011	H		NCH ₃	1
8.012	H		O	1
8.013	H		S	1

Tabelle 9: Verbindungen der Formel IIa



Verb. Nr.	U	R ₈₂	Z ₄
9.001	O	H	
9.002	O	H	
9.003	O	5-Cl	
9.004	CH ₂	H	
9.005	CH ₂	H	
9.006	CH ₂	H	
9.007	NH	5-Cl	

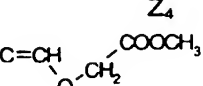
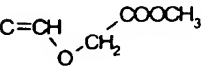
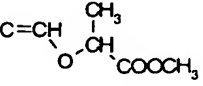
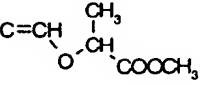
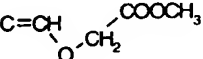
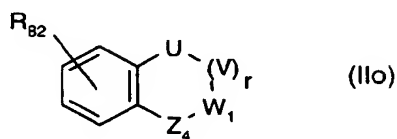
Verb. Nr.	U	R ₈₂	Z ₄
9.008	NH	5-Cl	
9.009	NH	H	
9.010	NH	H	
9.011	NCH ₃	H	
9.012	NCH ₃	H	

Tabelle 10: Verbindungen der Formel IIo



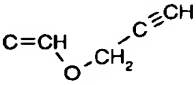
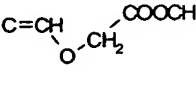
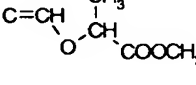
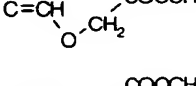
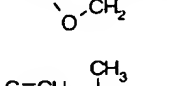
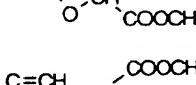
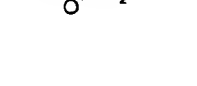
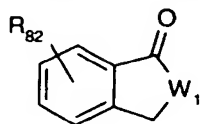
Verb. Nr.	U	V	r	W ₁	Z ₄	R ₈₂
10.001	O	C=O	1		CH ₂	H
10.002	O	C=O	1		CH ₂	H
10.003	CH ₂	C=O	1		CH ₂	H
10.004	CH ₂	C=O	1		CH ₂	H
10.005	CH ₂	CH ₂	1		C=O	H
10.006	CH ₂	CH ₂	1		C=O	H
10.007	NCH ₃	C=O	1		CH ₂	H

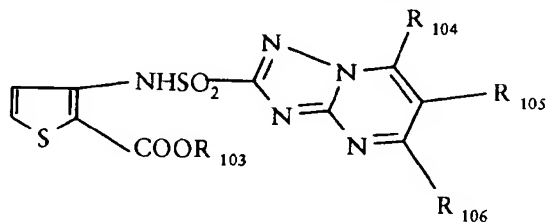
Tabelle 11: Verbindungen der Formel IIp



(IIp)

Verb. Nr.	R ₈₂	W ₁
11.001	6-Cl	
11.002	6-Cl	
11.003	H	
11.004	H	
11.005	H	

Tabelle 12: Verbindungen der Formel IIk



(IIk),

Verb. Nr.	R ₁₀₃	R ₁₀₄	R ₁₀₅	R ₁₀₆
12.01	CH ₃	H	Cyclopropyl	H
12.02	CH ₃	C ₂ H ₅	Cyclopropyl	H
12.03	CH ₃	Cyclopropyl	C ₂ H ₅	H
12.04	CH ₃	CH ₃	H	H
12.05	CH ₃	CH ₃	Cyclopropyl	H
12.06	CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	H
12.07	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	H

	Verb. Nr.	R ₁₀₃	R ₁₀₄	R ₁₀₅	R ₁₀₆
5	12.08	CH ₃	OCH ₃	CH ₃	H
	12.09	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H
	12.10	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	H
10	12.11	C ₂ H ₅	OCH ₃	OCH ₃	H
	12.12	H	OCH ₃	OCH ₃	H
	12.13	H	CH ₃	CH ₃	H
15	12.14	C ₂ H ₅	H	H	CH ₃
	12.15	H	H	H	CH ₃
	12.16	CH ₃	H	H	CH ₃

20

[0010] Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zum selektiven Bekämpfen von Unkräutern in Nutzpflanzenkulturen, welches darin besteht, daß man die Nutzpflanzen, deren Samen oder Stecklinge oder deren Anbaufläche gleichzeitig oder getrennt mit einer herbizid wirksamen Menge des Herbizids der Formel I und einer herbizid-antagonistisch wirk-

25 samen Menge des Safeners der Formel IIa, IIb, IIc IId, IIe, IIg, IIh, IIj oder IIk behandelt.

[0011] Als Kulturpflanzen, welche durch die Safener der Formel IIa, IIb, IIc IId, IIe, IIg, IIh, IIj oder IIk gegen die schädigende Wirkung der oben erwähnten Herbizide geschützt werden können, kommen insbesondere Getreide und Reis in Betracht. Unter Kulturen sind auch solche zu verstehen, die durch konventionelle züchterische oder gentechnologische Methoden gegen Herbizide bzw. Herbizidklassen tolerant gemacht worden sind.

30 **[0012]** Bei den zu bekämpfenden Unkräutern kann es sich sowohl um monokotyle wie um dikotyle Unkräuter handeln, wie zum Beispiel Stellaria, Nasturtium, Agrostis, Digitalis, Avena, Setaria, Sinapis, Lolium, Solanum, Echinochloa, Scirpus, Monochoria, Sagittaria, Bromus, Alopecurus, Sorghum halepense, Pottboellia, Cyperus, Abutilon, Sida, Xanthium, Amaranthus, Chenopodium, Ipomoea, Chrysanthemum, Galium, Viola und Veronica.

35 **[0013]** Als Anbauflächen gelten die bereits mit den Kulturpflanzen bewachsenen oder mit dem Saatgut dieser Kulturpflanzen besähten Bodenareale wie auch die zur Bebauung mit diesen Kulturpflanzen bestimmten Böden.

[0014] Ein Safener der Formel II kann je nach Anwendungszweck zur Vorbehandlung des Saatgutes der Kulturpflanze (Beizung des Samens oder der Stecklinge) eingesetzt oder vor oder nach der Saat in den Boden gegeben werden. Er kann aber auch für sich allein oder zusammen mit dem Herbizid nach dem Auflaufen der Pflanzen appliziert werden. Die Behandlung der Pflanzen oder des Saatgutes mit dem Safener kann daher grundsätzlich unabhängig vom

40 Zeitpunkt der Applikation des Herbizids erfolgen. Die Behandlung der Pflanze kann man jedoch auch durch gleichzeitige Applikation von Herbizid und Safener (z.B. als Tankmischung) vornehmen. Die zu applizierende Aufwandmenge Safener zu Herbizid richtet sich weitgehend nach der Anwendungsart. Bei einer Feldbehandlung, welche entweder unter Verwendung einer Tankmischung mit einer Kombination von Safener und Herbizid oder durch getrennte Applika-

45 tion von Safener und Herbizid erfolgt, liegt in der Regel ein Verhältnis von Herbizid zu Safener von 1:100 bis 1:1, bevorzugt 1:50 bis 5:1.

[0015] In der Regel werden bei der Feldbehandlung 0,001 bis 5,0 kg Safener/ha, vorzugsweise 0,001 bis 0,5 kg Safener/ha, appliziert. Die Aufwandmengen an Herbizid liegt in der Regel zwischen 0,001 bis 2 kg/ha, vorzugsweise jedoch zwischen 0,005 bis 1 kg/ha.

50 **[0016]** Die erfindungsgemäßen Mittel sind für alle in der Landwirtschaft üblichen Applikationsmethoden wie z.B. preemergente Applikation, postemergente Applikation und Saatbeizung geeignet.

[0017] Bei der Samenbeizung werden im allgemeinen 0,001 bis 10 g Safener/kg Samen, vorzugsweise 0,05 bis 2 g Safener/kg Samen, appliziert. Wird der Safener in flüssiger Form kurz vor der Aussaat unter Samenquellung appliziert, so werden zweckmäßigerweise Safenerlösungen verwendet, welche den Wirkstoff in einer Konzentration von 1 bis 10000, vorzugsweise von 100 bis 1000 ppm, enthalten.

55 **[0018]** Zur Applikation werden die Safener der Formel II oder Kombinationen von diesen Safenern mit den Herbiziden der Formel I zweckmäßigerweise zusammen mit den in der Formulierungstechnik üblichen Hilfsmitteln zu Formulierungen verarbeitet, z.B. zu Emulsionskonzentraten, streichfähigen Pasten, direkt versprühbaren oder verdünnbaren Lösungen, verdünnten Emulsionen, Spritzpulvern, löslichen Pulvern, Stäubemitteln, Granulaten oder Mikrokapseln.

[0019] Solche Formulierungen sind beispielsweise in der WO 97/34485 auf den Seiten 9 bis 13 beschrieben. Die Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch inniges Vermischen und/oder Vermahlen der Wirkstoffe mit flüssigen oder festen Formulierungshilfsmitteln wie z.B. Lösungsmitteln oder festen Trägerstoffen. Ferner können zusätzlich oberflächenaktive Verbindungen (Tenside) bei der Herstellung der Formulierungen verwendet werden. Für diesen Zweck geeignete Lösungsmittel und feste Trägerstoffe sind z.B. in der WO 97/34485 auf der Seite 6 angegeben.

[0020] Als oberflächenaktive Verbindungen kommen je nach der Art des zu formulierenden Wirkstoffes der Formel I nichtionogene, kation- und/oder anionaktive Tenside und Tensidgemische mit guten Emulgier-, Dispergier- und Netzzeigenschaften in Betracht. Beispiele für geeignete anionische, nichtionische und kationische Tenside sind beispielsweise in der WO 97/34485 auf den Seiten 7 und 8 aufgezählt. Ferner sind auch die in der Formulierungstechnik gebräuchlichen Tenside, die u.a. in "Mc Cutcheon's Detergents and Emulsifiers Annual" MC Publishing Corp., Ridgewood New Jersey, 1981, Stache, H., "Tensid-Taschenbuch", Carl Hanser Verlag, München/Wien, 1981 und M. und J. Ash, "Encyclopedia of Surfactants", Vol I-III, Chemical Publishing Co., New York, 1980-81 beschrieben sind, zur Herstellung der erfindungsgemäßen herbiziden Mittel geeignet.

[0021] Die herbiziden Formulierungen enthalten in der Regel 0,1 bis 99 Gew%, insbesondere 0,1 bis 95 Gew.-% Wirkstoffgemisch aus der Verbindung der Formel I mit den Verbindungen der Formeln IIa, IIb, IIc IId, IIe, IIg, IIh, IIj oder IIk, 1 bis 99,9 Gew.% eines festen oder flüssigen Formulierungshilfsmittels und 0 bis 25 Gew.%, insbesondere 0,1 bis 25 Gew.% eines Tensides.

[0022] Während als Handelsware üblicherweise konzentrierte Mittel bevorzugt werden, verwendet der Endverbraucher in der Regel verdünnte Mittel.

[0023] Die Mittel können auch weitere Zusätze wie Stabilisatoren z.B. gegebenenfalls epoxydierte Pflanzenöle (epoxydiertes Kokosnußöl, Rapsöl oder Sojaöl), Entschäumer, z.B. Silikonöl, Konservierungsmittel, Viskositätsregulatoren, Bindemittel, Haftmittel sowie Dünger oder andere Wirkstoffe enthalten. Für die Verwendung von Safenern der Formel II oder sie enthaltender Mittel zum Schützen von Kulturpflanzen gegen schädigende Wirkungen von Herbiziden der Formel I kommen verschiedene Methoden und Techniken in Betracht, wie beispielsweise die folgenden:

i) Samenbeizung

[0024]

- a) Beizung der Samen mit einem als Spritzpulver formulierten Wirkstoff der Formel II durch Schütteln in einem Gefäß bis zur gleichmäßigen Verteilung auf der Samenoberfläche (Trockenbeizung). Man verwendet dabei etwa 1 bis 500 g Wirkstoff der Formel IIa, IIb, IIc IId, IIe, IIg, IIh, IIj oder IIk (4g bis 2 kg Spritzpulver) pro 100 kg Saatgut.
- b) Beizung der Samen mit einem Emulsionskonzentrat des Wirkstoffs der Formel IIa, IIb, IIc IId, IIe, IIg, IIh, IIj oder IIk nach der Methode a) (Naßbeizung).
- c) Beizung durch Tauchen des Saatguts in eine Brühe mit 100-1000 ppm Wirkstoff der Formel IIa, IIb, IIc IId, IIe, IIg, IIh, IIj oder IIk während 1 bis 72 Stunden und gegebenenfalls nachfolgendes Trocknen der Samen (Tauchbeizung).

[0025] Die Beizung des Saatguts oder die Behandlung des angekeimten Sämlings sind naturgemäß die bevorzugten Methoden der Applikation, weil die Wirkstoffbehandlung vollständig auf die Zielkultur gerichtet ist. Man verwendet in der Regel 1 bis 1000 g Antidot, vorzugsweise 5 bis 250 g Antidot, pro 100 kg Saatgut, wobei man je nach Methodik, die auch den Zusatz anderer Wirkstoffe oder Mikronährstoffe ermöglicht, von den angegebenen Grenzkonzentrationen nach oben oder unten abweichen kann (Wiederholungsbeize).

ii) Applikation als Tankmischung

[0026] Eine flüssige Aufarbeitung eines Gemisches von Antidot und Herbizid (gegenseitiges Mengenverhältnis zwischen 10:1 und 1:100) wird verwendet, wobei die Aufwandmenge an Herbizid 0,005 bis 5,0 kg pro Hektar beträgt. Solche Tankmischungen werden vor oder nach der Aussaat appliziert.

iii) Applikation in der Saattfurche

[0027] Der Wirkstoff der Formel IIa, IIb, IIc IId, IIe, IIg, IIh, IIj oder IIk wird als Emulsionskonzentrat, Spritzpulver oder als Granulat in die offene besäte Saattfurche eingebracht. Nach dem Decken der Saattfurche wird in üblicher Weise das Herbizid im Voraufverfahren appliziert.

iv) Kontrollierte Wirkstoffabgabe

[0028] Der Wirkstoff der Formel IIa, IIb, IIc IId, IIe, IIg, IIh, IIj oder IIk wird in Lösung auf mineralische Granulatträger

EP 0 931 456 A1

oder polymerisierte Granulate (Harnstoff/Formaldehyd) aufgezogen und getrocknet. Gegebenenfalls kann ein Überzug aufgebracht werden (Umhüllungsgranulate), der es erlaubt, den Wirkstoff über einen bestimmten Zeitraum dosiert abzugeben. Insbesondere setzen sich bevorzugte Formulierungen folgendermaßen zusammen: (%= Gewichtsprozent)

5 Emulgierbare Konzentrate:

[0029]

Aktives Wirkstoffgemisch:	1 bis 90 %, vorzugsweise 5 bis 20 %
10 oberflächenaktives Mittel:	1 bis 30 %, vorzugsweise 10 bis 20 %
flüssiges Trägermittel:	5 bis 94 %, vorzugsweise 70 bis 85 %

Stäube:

15 [0030]

Aktives Wirkstoffgemisch:	0,1 bis 10 %, vorzugsweise 0,1 bis 5 %
festes Trägermittel:	99,9 bis 90 %, vorzugsweise 99,9 bis 99 %

20 Suspensions-Konzentrate:

[0031]

Aktives Wirkstoffgemisch:	5 bis 75 %, vorzugsweise 10 bis 50 %
25 Wasser:	94 bis 24 %, vorzugsweise 88 bis 30 %
oberflächenaktives Mittel:1	bis 40 %, vorzugsweise 2 bis 30 %

Benetzbare Pulver:

30 [0032]

Aktives Wirkstoffgemisch:	0,5 bis 90 %, vorzugsweise 1 bis 80 %
oberflächenaktives Mittel:	0,5 bis 20 %, vorzugsweise 1 bis 15 %
festes Trägermaterial:	5 bis 95 %, vorzugsweise 15 bis 90 %

35

Granulate:

[0033]

40 Aktives Wirkstoffgemisch:	0,1 bis 30 %, vorzugsweise 0,1 bis 15 %
festes Trägermittel:	99,5 bis 70 %, vorzugsweise 97 bis 85 %

[0034] Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung weiter, ohne sie zu beschränken.

45

50

55

EP 0 931 456 A1

Formulierungsbeispiele für Mischungen aus Herbiziden der Formel I und Safener der Formel IIa, IIb, IIc, IId, IIe, IIg, IIh, IIj oder IIk (% = Gewichtsprozent)

[0035]

F1. Emulsionskonzentrate	a)	b)	c)	d)
Wirkstoffgemisch	5 %	10 %	25 %	50 %
Ca-Dodecylbenzolsulfonat	6 %	8 %	6 %	8 %
Ricinusöl-polyglykolether (36 Mol EO)	4 %	-	4 %	4 %
Octylphenol-polyglykolether (7-8 Mol EO)	-	4 %	-	2 %
Cyclohexanon	-	-	10 %	20 %
Arom. Kohlenwasserstoffgemisch C ₉ -C ₁₂	85 %	78 %	55 %	16 %

[0036] Aus solchen Konzentraten können durch Verdünnung mit Wasser Emulsionen jeder gewünschten Konzentration hergestellt werden.

F2. Lösungen	a)	b)	c)	d)
Wirkstoffgemisch 1-Methoxy-3-(3-methoxy-propoxy)-propan	5 %	10 %	50 %	90 %
Polyethylenglykol MG 400	-	20 %	20 %	-
N-Methyl-2-pyrrolidon	-	-	30%	10%
Arom. Kohlenwasserstoff-gemisch C ₉ -C ₁₂	75 %	60 %	-	-

[0037] Die Lösungen sind zur Anwendung in Form kleinster Tropfen geeignet.

F3. Spritzpulver	a)	b)	c)	d)
Wirkstoffgemisch	5 %	25 %	50 %	80 %
Na-Ligninsulfonat	4 %	-	3 %	-
Na-Laurylsulfat	2 %	3 %	-	4 %
Na-Diisobutyl-naphthalinsulfonat	-	6 %	5 %	6 %
Octylphenol-polyglykolether (7-8 Mol EO)	-	1 %	2 %	-
Hochdisperse Kieselsäure	1 %	3 %	5 %	10 %
Kaolin	88 %	62 %	35 %	-

[0038] Der Wirkstoff wird mit den Zusatzstoffen gut vermischt und in einer geeigneten Mühle gut vermahlen. Man erhält Spritzpulver, die sich mit Wasser zu Suspensionen jeder gewünschten Konzentration verdünnen lassen.

F4. Umhüllungs-Granulate	a)	b)	c)
Wirkstoffgemisch	0.1 %	5 %	15 %
Hochdisperse Kieselsäure	0.9 %	2 %	2 %
Anorg. Trägermaterial (Æ 0.1-1 mm) wie z.B. CaCO ₃ oder SiO ₂	99.0 %	93 %	83 %

[0039] Der Wirkstoff wird in Methylenchlorid gelöst, auf den Träger aufgesprüht und das Lösungsmittel anschließend im Vakuum abgedampft.

F5. Umhüllungs-Granulate	a)	b)	c)
Wirkstoffgemisch	0.1 %	5 %	15 %
Polyethylenglykol MG 200	1.0 %	2 %	3 %
Hochdisperse Kieselsäure	0.9 %	1 %	2 %
Anorg. Trägermaterial (Æ 0.1-1 mm) wie z.B. CaCO ₃ oder SiO ₂	98.0 %	92 %	80 %

[0040] Der fein gemahlene Wirkstoff wird in einem Mischer auf das mit Polyethylenglykol angefeuchtete Trägermaterial gleichmäßig aufgetragen. Auf diese Weise erhält man staubfreie Umhüllungs-Granulate.

F6. Extruder-Granulate	a)	b)	c)	d)
Wirkstoffgemisch	0.1 %	3 %	5 %	15 %
Na-Ligninsulfonat	1.5 %	2 %	3 %	4 %
Carboxymethylcellulose	1.4 %	2 %	2 %	2 %
Kaolin	97.0 %	93 %	90 %	79 %

[0041] Der Wirkstoff wird mit den Zusatzstoffen vermischt, vermahlen und mit Wasser angefeuchtet. Dieses Gemisch wird extrudiert und anschließend im Luftstrom getrocknet.

F7. Stäubemittel	a)	b)	c)
Wirkstoffgemisch	0.1 %	1 %	5 %
Talkum	39.9 %	49 %	35 %
Kaolin	60.0 %	50 %	60 %

[0042] Man erhält anwendungsfertige Stäubemittel, indem der Wirkstoff mit den Trägerstoffen vermischt und auf einer geeigneten Mühle vermahlen wird.

F8. Suspensions-Konzentrate	a)	b)	c)	d)
Wirkstoffgemisch	3 %	10 %	25 %	50 %

(fortgesetzt)

F8. Suspensions-Konzentrate	a)	b)	c)	d)
Ethylenglykol	5 %	5 %	5 %	5 %
Nonylphenol-polyglykolether (15 Mol EO)	-	1 %	2 %	-
Na-Ligninsulfonat	3 %	3 %	4 %	5 %
Carboxymethylcellulose	1 %	1 %	1 %	1 %
37%ige wäßrige Formaldehyd-Lösung	0.2 %	0.2 %	0.2 %	0.2 %
Silikonöl-Emulsion	0.8 %	0.8 %	0.8 %	0.8 %
Wasser	87%	79%	62%	38%

[0043] Der feingemahlene Wirkstoff wird mit den Zusatzstoffen innig vermischt. Man erhält so ein Suspensions-Konzentrat, aus welchem durch Verdünnen mit Wasser Suspensionen jeder gewünschten Konzentration hergestellt werden können.

[0044] Es ist oft praktischer, den Wirkstoff der Formel I und den Mischungspartner der Formel IIa bis IIk einzeln zu formulieren und sie dann kurz vor dem Ausbringen im Applikator im gewünschten Mischungsverhältnis als "Tankmischung" im Wasser zusammenzubringen.

[0045] Die Fähigkeit der Safener der Formel IIa, IIb, IIc, IId, IIe, IIg, IIh, IIj oder IIk Kulturpflanzen vor der phytotoxischen Wirkung von Herbiziden der Formel I zu schützen, wird in den folgenden Beispielen veranschaulicht.

Biologische Beispiele

Beispiel B1: Post-emergente Anwendungen von Mischungen eines Herbizids der Formel I mit einem Safener der Formeln IIa bis IIk auf Getreide

[0046] Unter Gewächshausbedingungen wird Weizen in Kunststofföpfen bis zum 2,5-Blattstadium angezogen. In diesem Stadium werden zum einen das Herbizid der Formel I allein als auch die Mischung des Herbizids mit einem Safener der Formeln IIa bis IIk auf die Testpflanzen appliziert. Die Applikation erfolgt als wäßrige Suspension der Prüfsubstanzen (Formulierungsbeispiele F3 a) und b)) mit 500l Wasser/ha. 10 Tage nach der Applikation wird mit einer Prozentskala ausgewertet. Die erhaltenen Resultate zeigen, daß mit den Safenern der Formeln IIa bis IIk die durch das Herbizid der Formel I verursachte Schädigung auf Weizen deutlich reduziert werden kann.

[0047] Beispiele für die selektive Wirkung der erfindungsgemäßen Mittel sind in den Tabellen B1 bis B4 gegeben:

Tabelle B1

Pflanze:	Herbizid der Formel I: 60 g/ha	Herbizid der Formel I: 60 g/ha Safener Nr. 6.02: 15 g/ha
Weizen	20	10
Chenopodium	90	80
Emex	90	90
Raphanus	80	80
Setaria	80	80

Tabelle B2

Pflanze:	Herbizid der Formel I: 15 g/ha	Herbizid der Formel I: 15 g/ha Safener Nr. 1.01: 4 g/ha
Weizen	10	5
Chenopodium	90	90
Emex	80	90
Raphanus	80	80
Setaria	70	70

Tabelle B3

Pflanze:	Herbizid der Formel I: 15 g/ha	Herbizid der Formel I: 15 g/ha Safener Nr. 4.001: 4 g/ha
Weizen	10	5
Chenopodium	80	80
Emex	80	90
Raphanus	80	80
Setaria	70	80

Tabelle B4

Pflanze:	Herbizid der Formel I: 15 g/ha	Herbizid der Formel I: 15 g/ha Safener Nr. 3.03: 4 g/ha
Weizen	10	5
Chenopodium	90	90
Emex	80	90
Raphanus	80	80
Setaria	70	70

[0048] Dieselben Resultate werden erhalten, wenn man die Verbindung der Formel I und IIa bis IIk gemäß den Beispielen F1, F2 und F4 bis F7 formuliert.

Beispiel B2: Post-emergente Anwendungen von Mischungen eines Herbizids der Formel I mit einem Safener der Formeln IIa bis IIk auf Gerste

[0049] Unter Gewächshausbedingungen wird Gerste in Kunststofftöpfen bis zum 2,5-Blattstadium angezogen. In diesem Stadium werden zum einen das Herbizid der Formel I allein als auch die Mischung des Herbizids mit einem Safener der Formeln IIa bis IIk auf die Testpflanzen appliziert. Die Applikation erfolgt als wäßrige Suspension der Prüfsubstanzen (Formulierungsbeispiele F3 a) und b)) mit 500l Wasser/ha. 10 Tage nach der Applikation wird mit einer Prozentskala ausgewertet. Die erhaltenen Resultate zeigen, daß mit den Safenern der Formeln IIa bis IIk die durch das

EP 0 931 456 A1

Herbizid der Formel I verursachte Schädigung auf Gerste deutlich reduziert werden kann.

[0050] Beispiele für die selektive Wirkung der erfindungsgemäßen Mittel sind in den Tabellen B5 bis B11 gegeben:

Tabelle B5

Pflanze:	Herbizid der Formel I: 60 g/ha	Herbizid der Formel I: 60 g/ha Safener Nr. 3.03: 15 g/ha
Gerste	40	30
Chenopodium	90	80
Emex	90	90
Raphanus	80	80
Setaria	80	80

Tabelle B6

Pflanze:	Herbizid der Formel I: 60 g/ha	Herbizid der Formel I: 60 g/ha Safener Nr. 6.02: 15 g/ha
Gerste	40	30
Chenopodium	90	80
Emex	90	90
Raphanus	80	80
Setaria	80	80

Tabelle B7

Pflanze:	Herbizid der Formel I: 60 g/ha	Herbizid der Formel I: 60 g/ha Safener Nr. 4.001: 15 g/ha
Gerste	40	30
Chenopodium	90	80
Emex	90	90
Raphanus	80	80
Setaria	80	80

Tabelle B8

Pflanze:	Herbizid der Formel I: 60 g/ha	Herbizid der Formel I: 60 g/ha Safener Nr. 2.05: 15 g/ha
Gerste	40	30

EP 0 931 456 A1

Tabelle B8 (fortgesetzt)

Pflanze:	Herbizid der Formel I: 60 g/ha	Herbizid der Formel I: 60 g/ha Safener Nr. 2.05: 15 g/ha
Chenopodium	90	90
Emex	90	90
Raphanus	80	90
Setaria	80	80

Tabelle B9

Pflanze:	Herbizid der Formel I: 60 g/ha	Herbizid der Formel I: 60 g/ha Safener Nr. 2.01: 15 g/ha
Gerste	40	10
Chenopodium	90	90
Emex	90	90
Raphanus	80	80
Setaria	80	70

Tabelle B10

Pflanze:	Herbizid der Formel I: 15 g/ha	Herbizid der Formel I: 15 g/ha Safener Nr. 2.01: 4 g/ha
Gerste	30	0
Chenopodium	90	90
Emex	80	90
Raphanus	80	80
Setaria	70	70

Tabelle B11

Pflanze:	Herbizid der Formel I: 60 g/ha	Herbizid der Formel I: 60 g/ha Safener Nr. 5.006: 15 g/ha
Gerste	40	30
Chenopodium	90	80
Emex	90	90
Raphanus	80	70

EP 0 931 456 A1

Tabelle B11 (fortgesetzt)

Pflanze:	Herbizid der Formel I: 60 g/ha	Herbizid der Formel I: 60 g/ha Safener Nr. 5.006: 15 g/ha
Setaria	80	80

Dieselben Resultate werden erhalten, wenn man die Verbindung der Formel I und IIa bis IIk gemäß den Beispielen F1, F2 und F4 bis F7 formuliert.

Beispiel B3: Post-emergente Anwendungen von Mischungen eines Herbizids der Formel I mit einem Safener der Formeln IIa bis IIk auf Hartweizen

[0051] Unter Gewächshausbedingungen wird Hartweizen in Kunststofföpfen bis zum 2,5-Blattstadium angezogen. In diesem Stadium werden zum einen das Herbizid der Formel I allein als auch die Mischung des Herbizids mit einem Safener der Formeln IIa bis IIk auf die Testpflanzen appliziert. Die Applikation erfolgt als wäßrige Suspension der Prüfsubstanzen (Formulierungsbeispiele F3 a) und b)) mit 500l Wasser/ha. 10 Tage nach der Applikation wird mit einer Prozentskala ausgewertet. Die erhaltenen Resultate zeigen, daß mit den Safenern der Formeln IIa bis IIk die durch das Herbizid der Formel I verursachte Schädigung auf Hartweizen deutlich reduziert werden kann. Beispiele für die selektive Wirkung der erfindungsgemäßen Mittel sind in der Tabelle B12 gegeben:

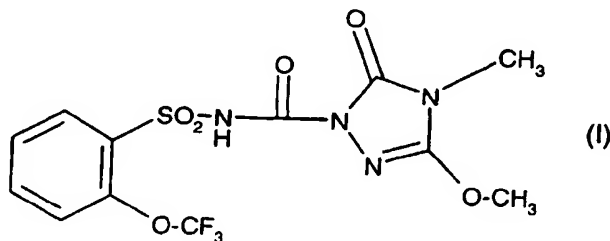
Tabelle B12

Pflanze:	Herbizid der Formel I: 250 g/ha	Herbizid der Formel I: 250 g/ha Safener Nr. 2.01: 60 g/ha
Hartweizen	30	10
Chenopodium	90	95
Emex	90	90
Raphanus	90	80
Setaria	80	80

Patentansprüche

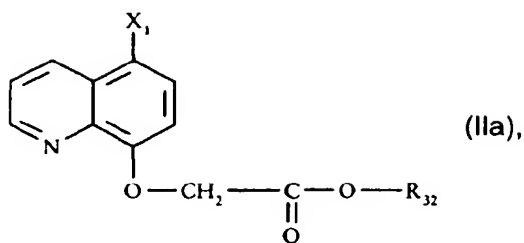
1. Selektiv-herbizides Mittel, dadurch gekennzeichnet, daß es neben üblichen inerten Formulierungshilfsmitteln als Wirkstoff eine Mischung aus

- a) einer herbizid-wirksamen Menge des Herbizids der Formel I



und

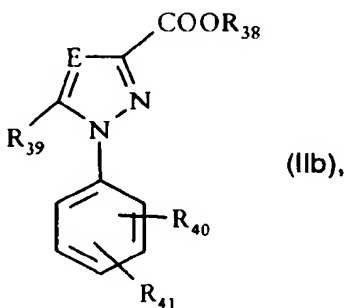
- b) einer herbizid-antagonistisch wirksamen Menge eines Safeners der Formel IIa



worin R₃₂ Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl oder durch C₁-C₆-Alkoxy oder C₃-C₆-Alkenyloxy substituiertes C₁-C₈-Alkyl und

X₁ Wasserstoff oder Chlor bedeutet; oder der Formel IIb

15



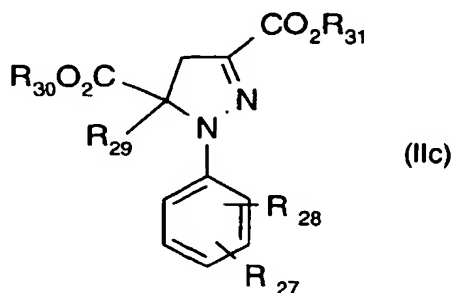
worin E Stickstoff oder Methin;

R₃₈ C₁-C₄-Alkyl;

R₃₉ -CCl₃, Phenyl oder durch Halogen substituiertes Phenyl, und

R₄₀ und R₄₁ unabhängig voneinander Wasserstoff oder Halogen bedeuten; oder der Formel IIc

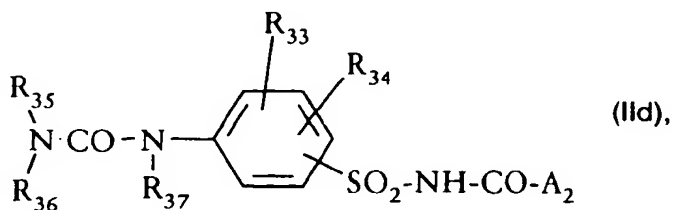
30



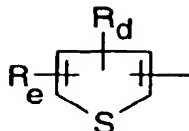
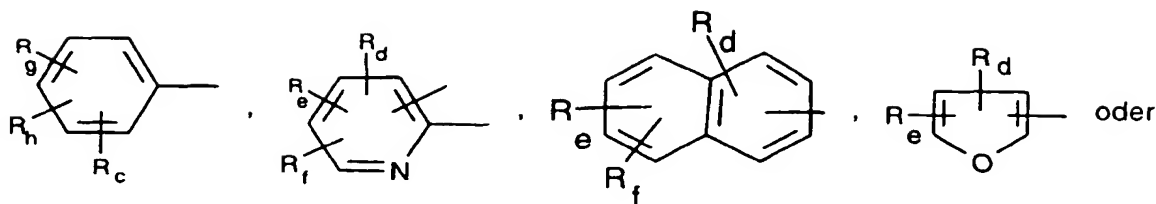
worin R₂₇ und R₂₈ unabhängig voneinander Wasserstoff oder Halogen und

R₂₉, R₃₀ und R₃₁ unabhängig voneinander C₁-C₄-Alkyl bedeuten; oder der Formel IId

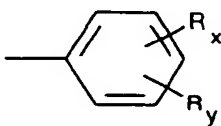
45



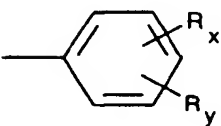
worin A₂ für eine Gruppe



20 steht, R_{35} und R_{36} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_8 -Alkyl, C_3 - C_8 -Cycloalkyl, C_3 - C_6 -Alkenyl, C_3 - C_6 -Alkynyl,



30 ,oder durch C_1 - C_4 -Alkoxy oder



40 substituiertes C_1 - C_4 -Alkyl bedeutet; oder R_{35} und R_{36} bilden zusammen eine C_4 - C_6 -Alkylenbrücke, die durch Sauerstoff, Schwefel, SO, SO_2 , NH oder -N(C_1 - C_4 -Alkyl)- unterbrochen sein kann,

R_{37} für Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl;

R_{33} für Wasserstoff, Halogen, Cyano, Trifluormethyl, Nitro, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Alkylthio, C_1 - C_4 -Alkylsulfinyl, C_1 - C_4 -Alkylsulfonyl, $-COOR_j$, $-CONR_kR_m$, $-COR_n$, $-SO_2NR_kR_m$ oder $-OSO_2$ - C_1 - C_4 -Alkyl;

45 R_9 für Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, C_1 - C_4 -Alkylthio, C_1 - C_4 -Alkylsulfinyl, C_1 - C_4 -Alkylsulfonyl, $COOR_j$, $-CONR_kR_m$, $-COR_n$, $-SO_2NR_kR_m$, $-OSO_2$ - C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, oder C_1 - C_6 -alkoxy substituiert durch C_1 - C_4 -Alkoxy oder Halogen, C_3 - C_6 -Alkenyloxy, oder C_3 - C_6 -Alkenyloxy substituiert durch Halogen, oder C_3 - C_6 -Alkinyloxy, oder R_{33} und R_{34} zusammen bilden eine C_3 - C_4 -Alkylenbrücke, die durch Halogen oder C_1 - C_4 -Alkyl substituiert sein kann, oder bilden eine C_3 - C_4 -Alkenylenbrücke, die durch Halogen oder C_1 - C_4 -Alkyl substituiert sein kann, oder bilden eine C_4 -Alkadienylbrücke, die durch Halogen oder C_1 - C_4 -Alkyl substituiert sein kann;

50 R_{34} und R_h unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl, Trifluormethyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, C_1 - C_6 -Alkylthio oder $-COOR_j$;

R_c für Wasserstoff, Halogen, Nitro, C_1 - C_4 -Alkyl oder Methoxy; R_d für Wasserstoff, Halogen, Nitro, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Alkylthio, C_1 - C_4 -Alkylsulfinyl, C_1 - C_4 -Alkylsulfonyl, $-COOR_j$ or $CONR_kR_m$;

55 R_e für Wasserstoff, Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl, $-COOR_j$, Trifluormethyl or Methoxy, oder R_d und R_e bilden zusammen eine C_3 - C_4 -Alkylenbrücke;

R_f für Wasserstoff, Halogen oder C_1 - C_4 -Alkyl;

R_x und R_y unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Alkylthio, -

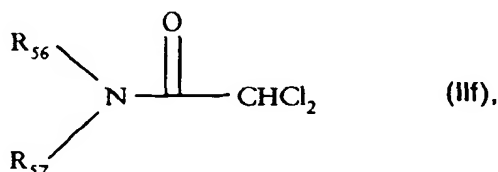
COOR₃₈, Trifluormethyl, Nitro oder Cyano;

R_j, R_k und R_m unabhängig voneinander für Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl; oder R_k und R_m bilden zusammen eine C₄-C₆-Alkylenbrücke, die durch Sauerstoff, NH oder -N(C₁-C₄-Alkyl)-unterbrochen sein kann;

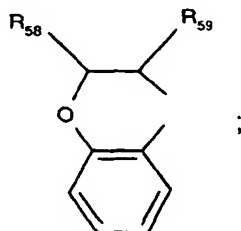
R_n für C₁-C₄-Alkyl, Phenyl, oder durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl, Methoxy, Nitro oder Trifluormethyl substituiertes Phenyl;

R₃₈ für Wasserstoff, C₁-C₁₀-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-Alkylthio-C₁-C₄-alkyl, Di-C₁-C₄-alkylamino-C₁-C₄-alkyl, Halogen-C₁-C₈-alkyl, C₂-C₈-Alkenyl, Halogen-C₂-C₈-alkenyl, C₃-C₈-Alkynyl, C₃-C₇-Cycloalkyl, Halogen-C₃-C₇-cycloalkyl, C₁-C₈-Alkylcarbonyl, Allylcarbonyl, C₃-C₇-Cycloalkylcarbonyl, Benzoyl, das unsubstituiert oder am Phenylring gleich oder verschieden bis zu dreifach durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl, Halogen-C₁-C₄-alkyl, Halogen-C₁-C₄-alkoxy oder C₁-C₄-Alkoxy substituiert ist; oder Furoyl, Thienyl; oder C₁-C₄-Alkyl substituiert durch Phenyl, Halogenphenyl, C₁-C₄-Alkylphenyl, C₁-C₄-Alkoxyphenyl, Halogen-C₁-C₄-alkylphenyl, Halogen-C₁-C₄-alkoxyphenyl, C₁-C₆-Alkoxy-carbonyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₈-alkoxy-carbonyl, C₃-C₈-Alkenyloxycarbonyl, C₃-C₈-Alkinyloxycarbonyl, C₁-C₈-Alkylthiocarbonyl, C₃-C₈-Alkenylthiocarbonyl, C₃-C₈-Alkylthiocarbonyl, Carbamoyl, Mono-C₁-C₄-alkylaminocarbonyl, Di-C₁-C₄-alkylaminocarbonyl; oder Phenylaminocarbonyl, das unsubstituiert oder am Phenyl gleich oder verschieden bis zu dreifach durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl, Halogen-C₁-C₄-alkyl, Halogen-C₁-C₄-alkoxy oder C₁-C₄-Alkoxy oder einfach durch Cyano oder Nitro substituiert ist, oder Dioxolan-2-yl, das unsubstituiert ist oder durch ein oder zwei C₁-C₄-Alkylreste substituiert ist, oder Dioxan-2-yl, das unsubstituiert ist oder durch ein oder zwei C₁-C₄-Alkylreste substituiert ist, oder C₁-C₄-Alkyl, das durch Cyano, Nitro, Carboxyl oder C₁-C₈-Alkylthio-C₁-C₈-alkoxy-carbonyl substituiert ist, bedeutet;

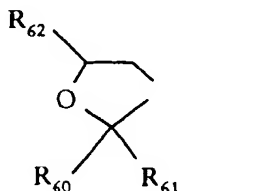
oder einer Verbindung der Formel IIIf



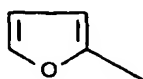
worin R₅₆ und R₅₇ unabhängig voneinander für C₁-C₆-Alkyl oder C₂-C₆-Alkenyl; oder R₅₆ und R₅₇ zusammen für



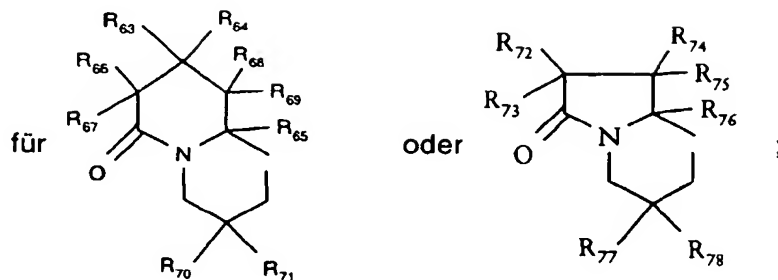
R₅₈ und R₅₉ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl; oder R₅₆ und R₅₇ zusammen für



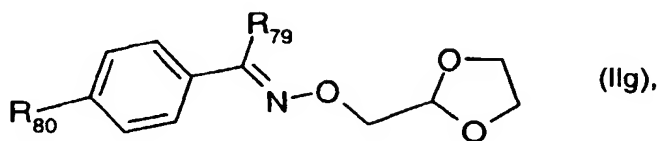
R₆₀ und R₆₁ unabhängig voneinander für C₁-C₄-Alkyl, oder R₄₆ und R₄₇ zusammen -(CH₂)₅;
R₆₂ für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder



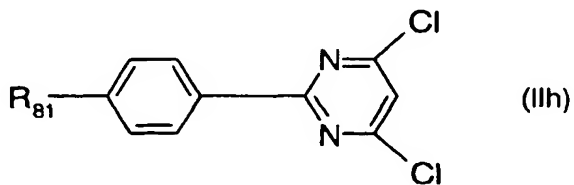
oder R₅₆ und R₅₇ zusammen



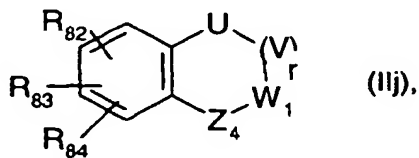
R₆₃, R₆₄, R₆₅, R₆₆, R₆₇, R₆₈, R₆₉, R₇₀, R₇₁, R₇₂, R₇₃, R₇₄, R₇₅, R₇₆, R₇₇ und R₇₈ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl stehen; oder einer Verbindung der Formel IIg



worin R₇₉ Wasserstoff oder Chlor und R₈₀ Cyano oder Trifluormethyl bedeutet, oder eine Verbindung der Formel IIh



worin R₈₁ Wasserstoff oder Methyl bedeutet, oder der Formel IIj

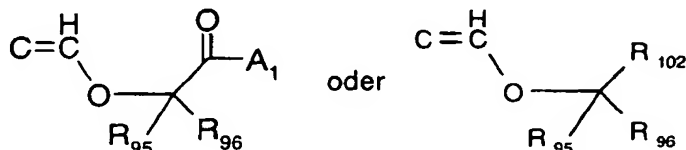


worin

R₈₂ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkyl substituiert durch C₁-C₄-Alkyl-X₂- oder C₁-C₄-Halogenalkyl-X₂-, C₁-

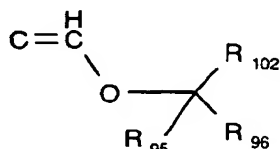
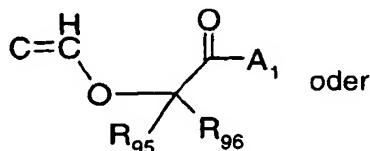
EP 0 931 456 A1

C₄-Halogenalkyl, Nitro, Cyano, -COOR₈₅, -NR₈₆R₈₇, -SO₂NR₈₈R₈₉ oder -CONR₉₀R₉₁;
R₈₃ Wasserstoff, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, Trifluormethyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkoxy;
R₈₄ Wasserstoff, Halogen oder C₁-C₄-Alkyl ist;
U, V, W₁ und Z₄ unabhängig voneinander Sauerstoff, Schwefel, C(R₉₂)R₉₃, Carbonyl, NR₉₄, eine Gruppe



bedeuten, worin R₁₀₂ C₂-C₄-Alkenyl oder C₂-C₄-Alkynyl bedeutet; mit den Maßgaben, daß

a) mindestens eines der Ringglieder U, V, W₁ oder Z₄ Carbonyl ist, und ein zu diesem bzw. diesen Ringgliedern benachbartes Ringglied die Gruppe



bedeutet, wobei diese Gruppe nur einmal vorkommt; und
b) zwei benachbarte Ringglieder U und V, V und W₁ und W₁ und Z₄ nicht gleichzeitig Sauerstoff bedeuten können;

R₉₅ und R₉₆ unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁-C₈-Alkyl bedeuten; oder

R₉₅ und R₉₆ zusammen eine C₂-C₆-Alkylengruppe bilden;

A₁ R₉₉-Y₁- oder -NR₉₇R₉₈;

X₂ Sauerstoff oder -S(O)_s;

Y₁ Sauerstoff oder Schwefel;

R₉₉ Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₈-alkyl, C₃-C₆-Alkenyloxy-C₁-C₈-alkyl oder Phenyl-C₁-C₈-alkyl, wobei der Phenylring durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl, Trifluormethyl, Methoxy oder Methyl-S(O)_s- substituiert sein kann, C₃-C₆-Alkenyl, C₃-C₆-Halogenalkenyl, Phenyl-C₃-C₆-alkenyl, C₃-C₆-Alkynyl, Phenyl-C₃-C₆-alkynyl, Oxetanyl, Furyl oder Tetrahydrofuryl;

R₈₅ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl;

R₈₆ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkylcarbonyl;

R₈₇ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl ist; oder

R₈₆ und R₈₇ zusammen eine C₄- oder C₅-Alkylengruppe bilden;

R₈₈, R₈₉, R₉₀ und R₉₁ unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl sind; oder R₈₈ zusammen mit R₈₉ oder R₉₀ zusammen mit R₉₁ unabhängig voneinander C₄- oder C₅-Alkylen sind, wobei ein Kohlenstoffatom durch Sauerstoff oder Schwefel, oder ein oder zwei Kohlenstoffatome durch -NR₁₀₀- ersetzt sein können;

R₉₂, R₁₀₀ und R₉₃ unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁-C₈-Alkyl sind; oder

R₉₂ und R₉₃ zusammen C₂-C₆-Alkylen sind;

R₉₄ Wasserstoff oder C₁-C₈-Alkyl;

R₉₇ Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl, Phenyl, Phenyl-C₁-C₈-alkyl, wobei die Phenylringe durch Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, -OCH₃, C₁-C₄-Alkyl oder CH₃SO₂- substituiert sein können, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₈-alkyl, C₃-C₆-Alkenyl oder C₃-C₆-Alkynyl;

R₉₈ Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl, C₃-C₆-Alkenyl oder C₃-C₆-Alkynyl ist; oder

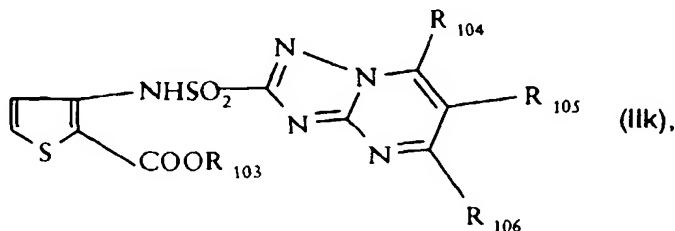
R₉₇ und R₉₈ zusammen C₄- oder C₅-Alkylen sind, wobei ein Kohlenstoffatom durch Sauerstoff oder Schwefel, oder ein oder zwei Kohlenstoffatome durch

-NR₁₀₁- ersetzt sein können;

R₁₀₁ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl;

r 0 oder 1 ist; und

s 0, 1 oder 2 bedeutet, oder eine Verbindung der Formel IIk



worin R₁₀₃ Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₃-C₆-Alkenyl oder C₃-C₆-Alkynyl; und R₁₀₄, R₁₀₅ und R₁₀₆ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl oder C₁-C₆-Alkoxy bedeuten, mit der Maßgabe, daß einer der Substituenten R₁₀₄, R₁₀₅ und R₁₀₆ verschieden von Wasserstoff ist; enthält.

2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es als Safener eine Verbindung der Formel IIa, IIb, IIc oder IId enthält.
3. Verfahren zum selektiven Bekämpfen von Unkräutern und Gräsern in Nutzpflanzenkulturen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Nutzpflanzen, deren Samen oder Stecklinge oder deren Anbaufläche mit einer herbizid wirksamen Menge eines Herbizids der Formel I und einer herbizid-antagonistisch wirksamen Menge eines Safeners der Formel IIa, IIb, IIc, IId, IIe, IIg, IIh, IIj oder IIk behandelt.
4. Verfahren gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man Nutzpflanzenkulturen oder Anbauflächen für die Nutzpflanzenkulturen mit 0,001 bis 2 kg/ha eines Herbizids der Formel I gemäß Anspruch 1 und einer Menge von 0,001 bis 0,5 kg/ha eines Safeners der Formeln IIa, IIb, IIc, IId, IIe, IIg, IIh, IIj oder IIk gemäß Anspruch 1 behandelt.
5. Verfahren gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Nutzpflanzenkulturen um Getreide oder Reis handelt.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 99 10 0891

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
A, D	EP 0 507 171 A (BAYER AG) 7. Oktober 1992 -----		A01N47/38 //(A01N47/38, 25:32)
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			A01N
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 19. April 1999	Prüfer Decorte, D
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			

EPO FORM 1503 03 82 (P4/C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 99 10 0891

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

19-04-1999

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0507171 A	07-10-1992	DE 4110795 A	08-10-1992
		AU 658862 B	04-05-1995
		AU 1218992 A	08-10-1992
		CA 2064636 A,C	05-10-1992
		CA 2189593 A	05-10-1992
		DE 59208934 D	06-11-1997
		DK 507171 T	18-05-1998
		ES 2108056 T	16-12-1997
		JP 5194433 A	03-08-1993
		MX 9201434 A	01-10-1992
		US 5541337 A	30-07-1996
		US 5534486 A	09-07-1996
		US 5597939 A	28-01-1997
		US 5652372 A	29-07-1997
		US 5869681 A	09-02-1999

EPO FORM P461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82